

## OPTICAL MATERIAL AND PRODUCTION THEREOF

Patent Number: JP7118390

Publication date: 1995-05-09

Inventor(s): OKUBO TAKESHI

Applicant(s): HOYA CORP

Requested Patent:  JP7118390

Application Number: JP19930284387 19931019

Priority Number(s):

IPC Classification: C08G75/04; C07D339/08; G02B1/04; G02B6/00; G02C7/02; G02C7/04

EC Classification:

Equivalents: JP2813535B2

### Abstract

PURPOSE: To obtain an optical material having a high refractive index and a high Abbe's number by oxidizing a 2,5-dimercaptomethyl-1,4-dithian to produce a specific oligomer and forming an addition polymer from the oligomer and a specific compound having vinyl groups, etc.

CONSTITUTION: 2,5-Dimercaptomethyl-1,4-dithian is oxidized with an oxidizing agent, e.g. air, to produce a reactive oligomer (A) consisting of a backbone represented by the formula (wherein n is 2-20) and a hydrogen atom at each end. Larger numbers of n result in higher refractive indexes and lower Abbe's numbers. If n exceeds 20, the oligomer becomes opaque. The reaction temp. and time are hence controlled according to the oxidizing agent and a catalyst so as to impart required optical properties to the oligomer (A). The oligomer (A) is reacted by polyaddition with a compound (B) having at least two vinyl and/or iso(thio)cyanate groups to produce an addition polymer containing the repeating units represented by the formula, wherein n is preferably 2-5. The content of the units in the polymer is preferably 20-50mol%. The oligomer (A) may contain a compound having 2 or more mercapto and/or hydroxyl groups. Examples of the compound (B) include divinylbenzene.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-118390

(43)公開日 平成7年(1995)5月9日

(51)Int.Cl.<sup>®</sup>  
C 0 8 G 75/04  
C 0 7 D 339/08  
G 0 2 B 1/04  
6/00  
G 0 2 C 7/02

識別記号 庁内整理番号  
NTW  
7724-2K  
3 9 1  
7036-2K

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数6 FD (全8頁) 最終頁に統く

(21)出願番号 特願平5-284387

(22)出願日 平成5年(1993)10月19日

(71)出願人 000113263

ホーヤ株式会社  
東京都新宿区中落合2丁目7番5号

(72)発明者 大久保 稔  
東京都新宿区中落合2丁目7番5号 ホーヤ株式会社内

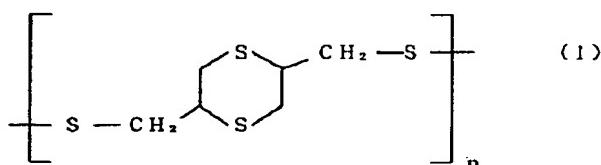
(74)代理人 弁理士 塩澤 寿夫

(54)【発明の名称】光学材料及びその製造方法

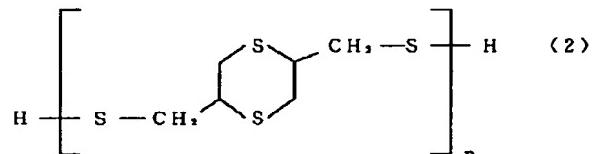
(57)【要約】 (修正有)

【目的】より高い屈折率を有し、かつアッペ数は少なくとも従来品と同程度に高く維持できる、光学材料及びその製造方法の提供。

【構成】式1(式中、nは2から20までの整数である)で示される繰返し単位の1種又は2種以上を含有する重付加体である光学材料。



付加反応させる前記光学材料の製造方法。



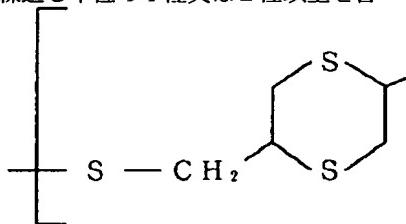
(A成分)式2(式中、nは2から20までの整数である)で示される反応性オリゴマーの1種又は2種以上と、(B成分)一分子内に2つ以上のビニル基を有する化合物、一分子内に2つ以上のイソ(チオ)シアネート基を有する化合物、及び一分子内に1つ以上のビニル基と1つ以上のイソ(チオ)シアネート基を有する有する化合物からなる群から選ばれる1種又は2種以上とを重

1

2

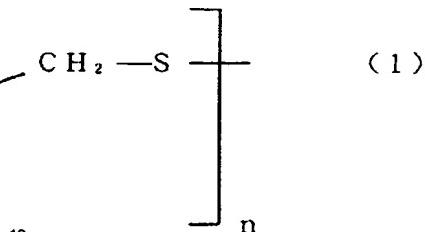
## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 式1（式中、nは2から20までの整数である）で示される繰返し単位の1種又は2種以上を含



有する重付加体であることを特徴とする光学材料。

## 【化1】



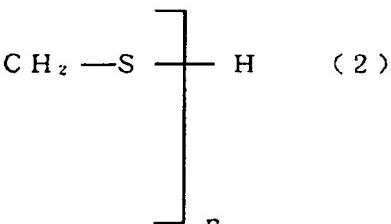
【請求項2】 重付加体が式1で示される繰返し単位の1種又は2種以上を20～50モル%含有する請求項1記載の光学材料。

【請求項3】 (A成分) 式2（式中、nは2から20までの整数である）で示される反応性オリゴマーの1種又は2種以上と、(B成分) 一分子内に2つ以上のビニル基を有する化合物、一分子内に2つ以上のイソ(チ



オ) シアネート基を有する化合物、及び一分子内に1つ以上のビニル基と1つ以上のイソ(チオ)シアネート基を有する化合物からなる群から選ばれる1種又は2種以上とを重付加反応させることを特徴とする、請求項1記載の光学材料の製造方法。

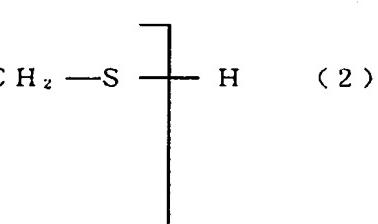
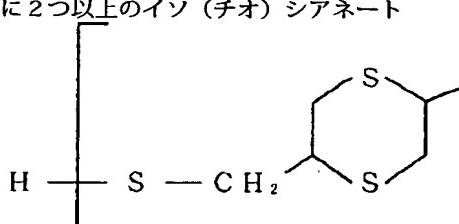
## 【化2】



【請求項4】 (A成分) 式2（式中、nは2から20までの整数である）で示される反応性オリゴマーの1種又は2種以上と、(C成分) 一分子内にメルカプト基、ヒドロキシ基又はその両者を有し、かつ一分子内のメルカプト基及びヒドロキシ基の総数が2以上である化合物と、(B成分) 一分子内に2つ以上のビニル基を有する化合物、一分子内に2つ以上のイソ(チオ)シアネート

基を有する化合物、及び一分子内に1つ以上のビニル基と1つ以上のイソ(チオ)シアネート基を有する化合物からなる群から選ばれる1種又は2種以上とを重付加反応させることを特徴とする、請求項1記載の光学材料の製造方法。

## 【化3】



【請求項5】 (A成分) の化合物及び(C成分) の化合物に含まれるメルカプト基及びヒドロキシ基の総数に対する(B成分) の化合物に含まれるビニル基及びイソ(チオ)シアネート基の総数の比率〔ビニル基+イソ(チオ)シアネート基〕/[メルカプト基+ヒドロキシ基]が0.5～3.0の範囲になるように重付加反応の原料を調整する請求項4記載の製造方法。

【請求項6】 請求項1若しくは2記載の光学材料、又は請求項3～5のいずれか1項に記載の製造方法により製造した光学材料を用いた光学製品。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、新規な反応性オリゴマーを用いた光学用プラスチック材料及びその製造方法に関する。本発明の光学材料は、高屈折率、かつ低分散であり、光学的特性に優れている。そのため、カメラ用レンズ、眼鏡レンズ、コンタクトレンズ、眼内レンズ等の光学レンズ、プリズム、フィルター、光ファイバー、光ディスク基板などに好ましく用いられる。

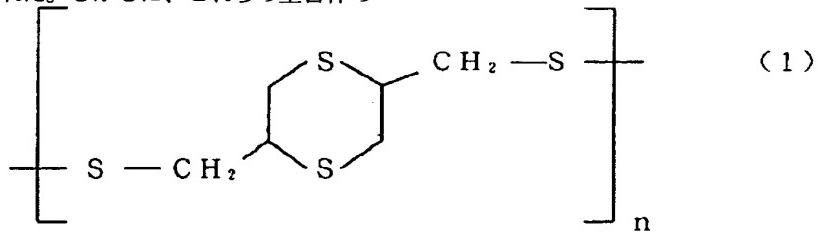
## 【0002】

【従来の技術】 プラスチックはガラスに比べると、軽量で割れにくく、染色が容易なため、近年各種レンズ等の光学部品に使用されている。実用化されているプラスチック材料としては、汎用のプラスチック材料であるポリ

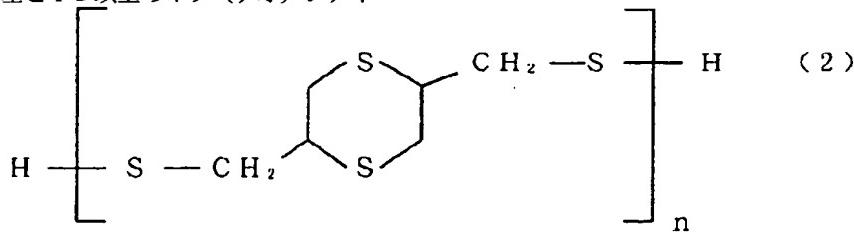
(ジエチレングリコールビスアリルカーボネート) (C R-39)、ポリメチルメタクリレートやポリカーボネートが挙げられる。また、最近では、ペンタエリスリトルテトラキス(メルカプトプロピオネート)とジイソシアネート化合物から得られたポリウレタン、4-メルカプトメチル-1, 8-ジメルカプト-3, 6-ジチアオクタンとジイソシアネート化合物から得られたポリウレタン、2, 5-ジメルカプトメチル-1, 4-ジチアンを用いて得られた重合体などが開発されている。これらの重合体は、特開昭63-46213号公報、特開平2-270859号公報、及び特開平3-236386号公報にそれぞれ開示されている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】一般に、透明なガラスや重合体は、屈折率が高くなるとアッペ数が低く(換言すると分散が高く)なり、逆もまた同様である(ハンス U. シムロックら、アンゲハンテヘミー、インターナショナルエディション、アドバンストマテリアルズ、28巻、8/9月号、1122頁、1989年)。従って、一般には、屈折率とアッペ数とを同時に高めた重合体を合成することは極めて困難であると考えられている。それに対して、屈折率とアッペ数を同時に高めた重合体を合成すべく研究・開発が行われ、前記特開昭63-46213号公報、及び特開平2-270859号公報に記載の重合体が得られた。しかるに、これらの重合体の



【0008】さらに本発明は、(A)式2(式中、nは2から20までの整数である)で示される反応性オリゴマーの1種又は2種以上と、(B)一分子内に2つ以上のビニル基を有する化合物、一分子内に2つ以上のイソ(チオ)シアネート基を有する化合物、及び一分子内に1つ以上のビニル基と1つ以上のイソ(チオ)シアネー



【0010】以下、本発明を詳細に説明する。本発明の光学材料は、前記式1で示される繰返し単位の1種又は2種以上を含有する重付加体である。好ましくは、本発明の光学材料は前記式1で示される繰返し単位の2種以上を含有する重付加体である。また、アッペ数は従来品

屈折率とアッペ数も、依然として数々の光学設計に応用できる程度に十分高いものではなかった。

【0004】また、特開平3-236386号公報に記載されている2, 5-ジメルカプトメチル-1, 4-ジチアン(以下、DMMDと略記することがある)は、屈折率とアッペ数とを同時に、かつ従来のものよりも高めた材料(屈折率1.646、アッペ数35.2)であった。そして、この化合物を用いて得られる重合体は、従来のポリチオール化合物を用いた重合体より、高い屈折率及びアッペ数が得られる。しかしに、特に、眼鏡レンズの分野では、さらに高屈折率の光学材料の提供が望まれており、その際、アッペ数は、従来と同等程度であることが求められている。

【0005】そこで、本発明の目的は、より高い屈折率を有し、かつアッペ数は少なくとも従来品と同程度に高く維持できる、光学材料及びその製造方法を提供することにある。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、式1(式中、nは2から20までの整数である)で示される繰返し単位の1種又は2種以上を含有する重付加体であることを特徴とする光学材料に関する。

## 【0007】

## 【化4】

ト基を有する化合物からなる群から選ばれる1種又は2種以上とを重付加反応させることを特徴とする、前記光学材料の製造方法に関する。

## 【0009】

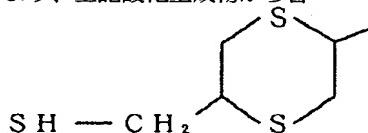
## 【化5】

と同程度に高く維持でき、かつより高い屈折率を有するという観点から、式中のnは好ましくは2~10の範囲であり、より好ましくは2~5の範囲であることが適当である。さらに、本発明の重付加体は式1で示される繰返し単位の1種又は2種以上を20~50モル%含有す

ることが適当である。

【0011】本発明の光学材料は、前記式2で示される反応性オリゴマーを原料とし得られる。この反応性オリゴマーにおいて、重合度nは20以下である。これは、重合度が増すと、オリゴマーが白濁し、その結果、本発明の光学材料も白濁する傾向があるからである。重合度nが20以下の反応性オリゴマーは、無色透明である。また、本発明の光学材料は上記反応性オリゴマーを2種以上含有する反応性組成物を用いても得られる。

【0012】本発明で用いる上記反応性オリゴマーは、本来、以下に説明するように、前記2, 5-ジメルカブトメチル-1, 4-ジチアン(DMMD)を酸化することにより得られる酸化生成物である。ところが、通常、DMMDを酸化して得られる酸化生成物中には、重合度nの異なる種類の反応性オリゴマーが含まれる。そこで、本発明の光学材料は、通常、上記の複数の反応性オリゴマーを含有する酸化生成物を用いて調製することが適当である。但し、必要により、上記酸化生成物から各

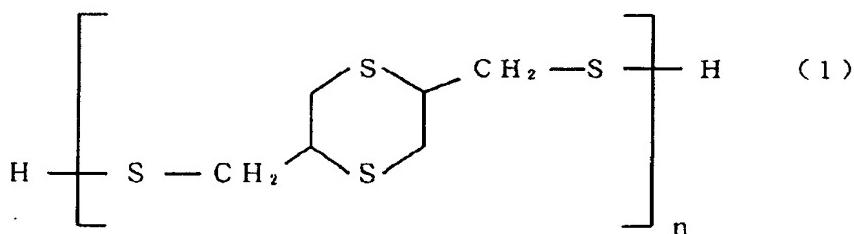


反応性オリゴマーを分離して使用することもできる。この分離には、常法、例えばクロマトグラフィーや分子蒸留等の方法を用いることができる。尚、上記酸化生成物は、未反応のDMMDを含有することもあり、その結果、本発明の光学材料は、上記式1においてnが1である繰返し単位を含有することもある。

【0013】前記の本発明で用いる反応性オリゴマーの製造は、以下のスキームに示すように、DMMDを酸化することにより行うことができる。DMMDを酸化するとDMMDのメルカブト基のみが酸化されて、分子間にジスルフィド結合が生成し、順次縮合してオリゴマー化する。但し、この酸化は、ジスルフィド結合は生成するが、DMMD中の1, 4-ジチアン環の硫黄が酸化されてスルフォンやスルフォキサイドが生成しない条件で行われる(下式参照)。

【0014】

【化6】



【0015】上記酸化に用いられる酸化剤としては、例えば、空気(酸素)、過酸化水素、ハロゲン、次亜ハロゲン酸、メチルスルフォキサイド、酸化マンガン(I V)塩化鉄(III)、ヘキサシアノ鉄(III)酸カリウム、一酸化窒素、塩化スルフリル、ピリジン-N-オキサイド、N-ニトロソ-N-メチルトルエン-p-スルフォンアミド、フラビン、ブチルアミンを触媒とした硫黄などが挙げられる。空気(酸素)を酸化剤とした場合は、反応溶液をアルカリ性にしたり、Cu(I)、Fe(III)、コバルト錯体を触媒に用いると酸化反応速度が増す傾向があり好ましい。これらの酸化剤を用いることにより、ジスルフィド結合のみが生成する酸化反応を行うことができる。

【0016】DMMDを酸化すると、反応が進行するにつれて重合度が増し、酸化生成物は単一の重合度を有す

るオリゴマーではなく、重合度の異なるオリゴマーの混合物となる。酸化反応がある程度進行すると重合度の大きくなった重合体が析出して、得られた酸化生成物は白濁するようになる。この白濁した酸化生成物をイソシアネートと重付加反応させると、得られる重付加体もまた白濁してしまう。白濁した重付加体は光学材料として適さない。そこで、本発明では、重合度nが20以下の無色透明な反応性オリゴマーを用いる。反応性オリゴマーの重合度nを20以下に制御するための酸化反応条件は、用いた酸化剤に応じて、反応温度と時間を適宜調整すればよい。例えば、Fe(III)触媒下、空気(酸素)で酸化する場合は、反応温度を室温とし、反応時間を20時間以内とすることで、重合度nが20以下の反応性オリゴマーが得られる。また、メチルスルフォキサイドで酸化する場合には、反応温度を80°Cとし、反応

時間を8時間以内とすることで無色透明な重合度nが20以下の反応性オリゴマーが得られる。

【0017】前記の反応性オリゴマーは、重合度nが大きい程、屈折率は高くなり、アッペ数は低くなる。従って、本発明の光学材料に要求される屈折率及びアッペ数に応じて、適宜、重合度nの異なる反応性オリゴマーを用いることができる。また、同様に反応性オリゴマーの混合物を用いる場合においても、本発明の光学材料に要求される屈折率及びアッペ数に応じて、適宜、混合物中の反応性オリゴマーの種類（重合度）及び含有率を選択することができる。また、前記のように、所望の屈折率及びアッペ数を有する反応性オリゴマーを得るために、酸化剤、酸化反応温度及び時間を適宜調整すればよい。

【0018】本発明の光学材料である重付加体は、前記の反応性オリゴマーが両末端に有するメルカプト基と付加反応をする、イソ（チオ）シアネット基やビニル基を有するモノマーとの重付加により得られる。即ち、前記の反応性オリゴマーを含むA成分と、一分子内に2つ以上のビニル基を有する化合物、一分子内に2つ以上のイソ（チオ）イソシアネット基を有する化合物及び一分子内に一つ以上のビニル基と一つ以上のイソ（チオ）シアネット基を有する化合物のうち、少なくとも1種を含むB成分とを重付加反応させることにより、本発明の重付加体を得ることができる。

【0019】尚、A成分は、重付加体の物性を適宜改良するために、前記の反応性オリゴマー以外に、1分子内にメルカプト基および／またはヒドロキシ基を有し、かつ1分子内のメルカプト基とヒドロキシ基の総数が2以上の化合物（C成分）を含んでいてもよい。これらの化合物として具体的に、トリメチロールプロパン、1, 2-エタンジチオール、1, 3-ブロパンジチオール、テトラキス（メルカプトメチル）メタン、ペンタエリスリトールテトラキス（メルカプトプロピオネート）、ペンタエリスリトールテトラキス（メルカプトアセテート）、2-メルカプトエタノール、2, 3-ジメルカプトプロパノール、1, 2-ジヒドロキシ-3-メルカプトプロパン、4-メルカプトフェノール、1, n-ベンゼンジチオール（n=2, 3, 4）、1, 3, 5-ベンゼントリチオール、1, n-ビス（メルカプトメチル）ベンゼン（n=2, 3, 4）、1, 3, 5-トリス（メルカプトメチル）ベンゼン、トルエン-3, 4-ジチオール、ビス（4-ヒドロキシフェニル）スルフィドなどが挙げられる。

【0020】一方、B成分に使用されるビニル基含有化合物は、具体的にジビニルベンゼン、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、1分子内に少なくとも2つ以上の（メタ）アクリロキシ基を含むウレタン変性（メタ）アクリレート、エポキシ変性（メタ）アクリレー-

ト、ポリエステル変性（メタ）アクリレートなどが挙げられる。尚、上記（メタ）アクリレートとはアクリレートとメタクリレートの両者を意味し、（メタ）アクリロキシ基は、アクリロキシ基とメタクリロキシ基の両者を意味する。

【0021】B成分に使用されるイソチオシアネット基含有化合物は、具体的にキシリレンジイソ（チオ）シアネット、3, 3' -ジクロロジフェニル-4, 4' -ジイソ（チオ）シアネット、4, 4' -ジフェニルメタンジイソ（チオ）シアネット、イソフォロンジイソ（チオ）シアネット、2, 2', 5, 5' -テトラクロロジフェニル-4, 4' -ジイソ（チオ）シアネット、トリレンジイソ（チオ）シアネットなどが挙げられる。

【0022】B成分に使用されるビニル基およびイソ（チオ）シアネット基含有化合物としては、具体的に2-（メタ）アクリロキシエチルイソ（チオ）シアネット、（メタ）アクリロイルイソ（チオ）シアネットなどが挙げられる。

【0023】A成分とB成分、又はA成分とB成分とC成分は、（ビニル基+イソ（チオ）シアネット基）／（メルカプト基+ヒドロキシ基）の値が0. 5～3. 0の範囲内となるように均一に混合して、重合原料混合物とすることが適當である。但し、B成分中にビニル基が含まれている場合には、A成分又はA成分とC成分の重合官能基は全てメルカプト基であることが好ましい。また、この重付加反応には触媒を用いることができる。従って、上記重合原料混合物に、さらに上記触媒を適宜加えることができる。上記触媒としては、メルカプト基とビニル基の反応では、例えば、有機過酸化物、アゾ化合物、塩基性化合物を挙げることができる。また、メルカプト基やヒドロキシ基とイソチオシアネット基の反応では、有機スズ化合物、アミン化合物が触媒の例として挙げられる。さらに、得られる重付加体の耐光性を改良するために、上記重合原料混合物に紫外線吸収剤、酸化防止剤、着色防止剤などを適宜加えててもよい。

【0024】上記で得られた、A成分、B成分、添加剤および触媒、さらに必要によりC成分を含む重合原料混合物を適當な形状の容器に注入し、加熱することにより重付加体が得られる。容器から重合体を容易に取り出せるよう、容器を離型処理したり、予め重合原料混合物中に離型剤を混合してもよい。重合温度は、-20～150℃の範囲とし、重合時間は0. 5～72時間の範囲とすることが適當である。このようにして得られた重付加体は、例えば、プラスチックレンズ、カメラ用レンズ、眼鏡レンズ、コンタクトレンズ、眼内レンズ等の光学レンズ、プリズム、フィルター、光ファイバー、光ディスク基板などの光学製品として特に好ましく用いられる。

【0025】

【実施例】以下本発明を実施例によりさらに説明する。

尚、実施例における各種物性の測定は、下記の方法により行った。

【可視光線透過率（T %）の測定】日立社製スペクトロメーターUV-330を用いて、厚さ1mmの両面が研磨された試料の透過率を450~900nmの範囲で測定した。

【屈折率（n<sub>D</sub>）とアッペ数（v<sub>D</sub>）の測定】アタゴ社製アッペ屈折率計3Tを用いて20℃にて測定した。サンプルとプリズムの密着液はジヨードメタンを使用した。

【耐熱性】リガク社製TMA装置で0.5mmφのピンで10gfの荷重をかけながら、10℃/minの昇温を行い、得られたチャートから熱変形開始温度を読み取ることで評価した。

#### 【0026】参考例1

(反応性オリゴマーの合成1 (メチルスルフォキサイドで酸化する場合)

31. 17g (0.147mol) のDMMDに45.86g (0.587mol) のメチルスルフォキサイドを加え、80℃にて2時間攪拌した。反応混合物を冷却後、メチルスルフォキサイドと同量の水を加え、クロロホルムで抽出した。抽出液を水洗し、硫酸マグネシウムで乾燥させ、クロロホルムを減圧下で除き、反応性オリゴマーの混合物を得た (収率約90%)。

$$n_D / v_D = 1.680 / 34.3 ;$$

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ 1.59-1.65 (m, 100H), δ 2.80-3.20 (m, 10.2H) ;

IR (液膜法) 2901, 2543, 1406, 1311, 1259, 1228, 1210, 1181, 907, 694 cm<sup>-1</sup> ;

ラマン 500, 540, 630, 720, 790, 1400, 2550, 2900 cm<sup>-1</sup>

GPC分析で得られたチャートの面積の割合から、得られた反応性オリゴマーの混合物は、6.54%のDMM D、29.9%の2量体、26.4%の3量体、17.7%の4量体、及び5以上の重合度を有するオリゴマー混合物を19.5%含んでいた。

#### 【0027】参考例2

(反応性オリゴマーの合成2 (Fe(III)触媒下、空気で酸化する場合)

97.54g (0.46mol) のDMMDに460mlのメタノールを加え、そこへ、124.11g (0.46mol) の塩化第二鉄・6水和物のメタノール (320ml) 溶液をすばやく加え、室温にて攪拌した。4時間攪拌後、沈澱物をデカンテーションにより取り出し、クロロホルムに溶解させ、その溶液を水洗し、硫酸マグネシウムで乾燥させた。クロロホルムを減圧下で除き、反応性オリゴマーの混合物を得た (収率約90%)。

$$n_D / v_D = 1.665 / 35.0$$

GPC分析で得られたチャートの面積の割合から、得られた反応性オリゴマー混合物は、3.64%のDMM D、58.5%の2量体、26.5%の3量体、8.52%の4量体、及び5以上の重合度を有するオリゴマー混合物を2.84%含んでいた。

#### 【0028】比較参考例1

特開平3-236386号公報記載のDMMDの屈折率は、1.646で、アッペ数は、35.2であった。

#### 【0029】実施例1 (重付加体の合成)

参考例1で得られた反応性オリゴマーの混合物 (NMR) から求めた平均分子量 374.35) 3.74g (10<sup>-2</sup> mol)、1,3-ビス (イソシアナートメチル) シクロヘキサン 1.94g (10<sup>-2</sup> mol) およびジブチルチオジクロライド 3.0mg (10<sup>-5</sup> mol) を均一に混合した。次いで、この混合物を真空脱気した後、ガラス製の容器に注入し、50℃で10時間、60℃で5時間、120℃時間加熱することにより重合体を得た。得られた重合体は、硬質であり、可視光線透過率 (450~900nm) が 87~92%、屈折率 (n<sub>D</sub>) が 1.645、アッペ数 (v<sub>D</sub>) が 37.0、耐熱性が 144℃であった。

<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub> 中) δ 0.4-1.8 (m, 1.00H), δ 2.75-3.40 (m, 2.33H) ;

IR (KBr) 3307, 2914, 1653, 1500, 1404, 1191 cm<sup>-1</sup> ;

重量平均分子量 (ポリスチレン換算) 15400

#### 【0030】実施例2~10

表1に示した原料を用いて実施例1と同様の操作を行い、重付加体を得た。これらの重付加体の諸物性を表1に示す。表1から、実施例2~10の重付加体は、可視光線透過率の高さから無色透明であり、屈折率 (n<sub>D</sub>) が 1.630~1.677、アッペ数 (v<sub>D</sub>) が 34.2~41.0、耐熱性が 109~129℃であった。

#### 【0031】比較例1

ペンタエリスリトールテトラキス (メルカプトプロピオネート) 4.88g (10<sup>-2</sup> mol)、m-キシリレンジイソシアネート 3.76g (2×10<sup>-2</sup>) およびジブ

チルチオジクロライド 6.1mg (2×10<sup>-5</sup>) の混合物を均一に攪拌した。得られた混合物を真空脱気した後、ガラス容器に注入し、50℃で10時間、60℃で5時間、120℃で3時間加熱して重合体を得た。得られた重合体の諸物性を表1に示す。表1から、本応用比較例で得られた重合体は、無色透明であったが、屈折率 (n<sub>D</sub>) が 1.59、耐熱性が 86℃であり、これらの性質は上記応用例で得られたどの重合体よりも劣っていた。

#### 【0032】比較例2、3

表1に示した原料組成物を用いて比較例1と同様の操作

を行い、重合体を得た。これらの重合体の諸物性を表1に示す。表1から、比較例2の重合体は、屈折率( $n_d$ )が1.670と比較的高いが、黄色であり、アッペ数( $v_d$ )が2.8、耐熱性が94°Cであり、後者3つの性質は前記実施例で得られたどの重合体よりも劣っていた。また、比較例3で得られた重合体は無色透明で

あり、アッペ数( $v_d$ )が5.2、耐熱性は101°Cと比較的高いが、屈折率( $n_d$ )が1.530と前記実施例で得られたどの重合体よりも低かった。

## 【0033】

## 【表1】

実施例 No.	A成分/C成分 (mol)	B成分 (mol)	重合触媒	%T	$n_d / v_d$	耐熱性 (°C)
1	RO-1 ( $10^{-2}$ )	HXDI ( $10^{-2}$ )	DBTDC ( $10^{-5}$ )	86-93	1.645/37.0	114
2	RO-1 ( $10^{-2}$ )	XDI ( $10^{-2}$ )	DBTDC ( $10^{-5}$ )	85-91	1.677/34.2	121
3	RO-1 ( $10^{-2}$ )	DIH ( $10^{-2}$ )	DBTDL ( $10^{-5}$ )	86-91	1.645/37.8	109
4	RO-2 ( $10^{-2}$ )	HXDI ( $10^{-2}$ )	DBTDC ( $10^{-5}$ )	87-94	1.637/39.4	119
5	RO-2 ( $10^{-2}$ )	XDI ( $10^{-2}$ )	DBTDL ( $10^{-5}$ )	84-90	1.668/34.6	126
6	RO-2 ( $10^{-2}$ )	DIH ( $10^{-2}$ )	DBTDL ( $10^{-5}$ )	88-92	1.639/39.1	113
7	RO-1/4-MP ( $8 \times 10^{-3} / 2 \times 10^{-3}$ )	XDI ( $10^{-2}$ )	DBTDC ( $10^{-5}$ )	82-88	1.658/35.2	129
8	RO-1/PETMA ( $6 \times 10^{-3} / 2 \times 10^{-3}$ )	[PDI/TDI] ( $5 \times 10^{-3} / 5 \times 10^{-3}$ )	DBTDC ( $10^{-5}$ )	86-91	1.656/35.4	126
9	RO-2/EDT ( $7 \times 10^{-3} / 3 \times 10^{-3}$ )	EDMA ( $10^{-2}$ )	ADVN ( $10^{-4}$ )	82-89	1.630/41.0	108
10	RO-2 ( $10^{-2}$ )	MEI ( $10^{-2}$ )	ADVN/DBTDL ( $10^{-4}$ )	86-93	1.648/36.6	116
比較例 No.						
1	PTEMP ( $10^{-1}$ )	XDI ( $2 \times 10^{-1}$ )	DBTDC ( $10^{-4}$ )	88-92	1.590/36.0	86
2	1, 3, 5-TMB ( $2 \times 10^{-1}$ )	XDI ( $3 \times 10^{-1}$ )	DBTDL ( $1.5 \times 10^{-1}$ )	76-87	1.67/28	94
3	PETMP ( $10^{-1}$ )	DAPE ( $2 \times 10^{-1}$ )	ADVN ( $2 \times 10^{-3}$ )	87-91	1.530/52.0	101

## 【0034】【表1の略号表】

RO-1：参考例1で得られた反応性オリゴマー混合物  
RO-2：参考例2で得られた反応性オリゴマー混合物  
HXDI：1, 3-ビス(イソシアナートメチル)シクロヘキサン  
XDI：m-キシリレンジイソシアネート  
DIH：1, 6-ジイソシアナートヘキサン  
4-MP：4-メルカプトフェノール  
PETMA：ペンタエリスリトールテトラキス(メルカプトアセテート)

I P D I : イソフォロンジイソシアネート

T D I : トルエンジイソシアネート

E D T : エタンジチオール

E D M A : エチレグリコールジメタクリレート

M E I : 2-メタクリロキシエルイソシアネート

D B T D C : ジブチルチンジクロライド

D B T D L : ジブチルチンジラウレート

A D V N : アズビスジメチルバレニトリル

【0035】図1に、前記実施例で得られた重合体の屈折率とアッペ数との関係を黒丸(◎)で示す。比較のた

め、特開昭63-46213号公報記載のレンズ用重合体の屈折率とアッペ数の関係を四角(□)で示し、特開平2-270859号公報記載のレンズ用重合体の屈折率とアッペ数の関係を白丸(○)で示し、特開平3-236386号公報記載のレンズ用重合体の屈折率とアッペ数の関係を三角(△)で示す。図1から明らかなように、本発明の光学材料は、従来の重合体に比べ高屈折率、低分散(高アッペ数)を示すことが分かる。

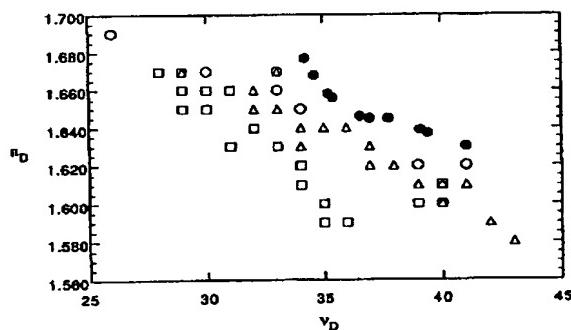
## 【0036】

【発明の効果】本発明の光学材料は、屈折率及びアッペ数が高く、耐熱性に優れている。そのため、カメラ用レンズ、眼鏡レンズ、コンタクトレンズ、眼内レンズ等の光学レンズ、プリズム、フィルター、光ファイバー、光ディスク基盤等の光学製品に好ましく用いられる。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】各種重合体の屈折率とアッペ数の関係を示す。

【図1】



フロントページの続き

(51) Int.C1.<sup>6</sup>

G O 2 C 7/04

識別記号 庁内整理番号

F I

技術表示箇所